

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2876427号

(45) 発行日 平成11年(1999) 3月31日

(24) 登録日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 B 9/04

識別記号

3 0 2

F I

C 2 5 B 9/04

3 0 2

請求項の数9 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-512657

(86) (22) 出願日 平成5年(1993) 1月14日

(65) 公表番号 特表平7-506399

(43) 公表日 平成7年(1995) 7月13日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 3 / 0 0 3 2 6

(87) 国際公開番号 W O 9 3 / 1 4 2 4 5

(87) 国際公開日 平成5年(1993) 7月22日

審査請求日 平成8年(1996) 1月18日

(31) 優先権主張番号 8 2 0 , 7 2 6

(32) 優先日 1992年 1月14日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミ
ドランド アボット ロード ダウ セ
ンター 2030

(72) 発明者 ビムロット, ジョン アール
アメリカ合衆国テキサス州 77480 ス
イニー ウィークス 1410

(72) 発明者 ビーバー, リチャード エヌ
アメリカ合衆国 テキサス州 77566
レーク ジャクソン フォレスト レー
ン 10

(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦

審査官 北村 明弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学槽用のマットレス

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極および陽極である少なくとも1対の電極を含む槽ハウジング、電流コレクタおよびイオン交換膜を含む加圧電解槽において、一面で電流コレクタと実質的に共平面でこれに接触し、他面で電極と共平面でこれに接触する電気伝導性の水浸透性の弾力あるマットレスを含み、このマットレスが織った及び捲縮した金属繊維の少なくとも6つの非整列の層を含み、そして式

$RP = 107 \times NS \times CH$

(RPは mm^2/kPa 単位の弾性乗積 (resiliency product) を表し、NSは mm/kPa 単位のマットレスのマットレス高さ対圧縮荷重曲線の負の傾斜を表し、そしてCHはマットレスが圧縮できる範囲の mm で表した圧縮高さである) により $100\text{mm}^2/\text{kPa}$ より大きい弾性乗積をもつことを特徴とする改良された電解槽。

2

【請求項2】 該マットレスがニッケル、鉄、コバルト、モリブデン、鉛、およびそれらの合金からなる群から選ばれた金属の繊維を含むことを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項3】 該マットレスの層が交互の捲縮模様をもつことを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項4】 該マットレスのうちの2つの層が矢筈模様を形成するように組立てられることを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項5】 該マットレスの圧縮高さが約 $1.5 \sim 5.5\text{mm}$ であり、そして電極の平均間隔が約 3.5mm であることを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項6】 電極の平均間隔が約 6mm であり、そして該マットレスの圧縮高さが約 $3 \sim 9\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項7】該マットレスが6～12層を含むことを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項8】該マットレスの層が約1～3個の捲縮/cmを含むことを特徴とする請求項1の電解槽。

【請求項9】該層の厚さの金属繊維が直径0.10～2.03mmであることを特徴とする請求項1の電解槽。

【発明の詳細な説明】

本発明はイオン交換膜または隔膜を含む加圧もしくは強制循環の電気化学槽の改良に関する。更に詳しくは本発明は流体を加圧もしくは強制循環して使用する狭い間隔の又は間隙のない電気化学槽用の改良されたマットもしくはマットレスに関する。通常、これらの槽は40平方フィート（3.7平方メートル）以上の表面積をもつ膜を使用する。

水性ハライドたとえば塩酸および／またはアルカリ金属塩化物あるいは他の対応する電解性ハライドの電解による塩素または他のハロゲンの発生は長い間知られていた。このような電解は通常、陽極と陰極がイオン浸透性膜または隔膜によって分離されている槽中で行われる。液体浸透性隔膜をもつ槽において、アルカリ金属塩化物は陽極液中を循環し、その一部は隔膜を通して陰極液に流れる。アルカリ金属塩化物が電解されると、塩素が陽極で発生し、アルカリは陰極で生成する。アルカリはアルカリ金属炭酸塩もしくは重炭酸塩でありうるが、より好ましくはアルカリ金属水酸化物である。

このアルカリ溶液もアルカリ金属塩化物を含み、これは次の操作においてアルカリから分離しなければならない。このアルカリ溶液は比較的希薄であり、12～15重量%以上のアルカリを含むことはまれである。水酸化ナトリウムの商業的濃度は通常約50重量%以上であるので、希薄溶液中の水を蒸発させてこの濃度に達しなければならない。イオン交換膜のようなセパレータを電解槽中に使用して塩化ナトリウム塩水を電解するとき、電気化学生成物は通常ガス状塩素と水酸化ナトリウム含有水溶液である。たとえば高純度、低塩化ナトリウム含量、高水酸化ナトリウム生成物が望まれる場合には、実質的に液体不浸透性カチオン交換膜の使用が好ましい膜になった。イオン交換膜用の比較的平らな又は平面状のシートからイオン交換型の電気化学槽を製作する方が、アスベスト隔膜と共に使用される古い指状の槽内の陽極と陰極との間に膜を編み込むよりも便利であることが見出された。

狭い間隙の、又は間隙のない電解において、一方の電極から他方の電極への電流の通過はイオン透過性セパレータを通してのみ行われる。これはイオン選択性およびイオン伝導性の膜である。電流はセパレータの面から隣接槽のセパレータの面に、電気伝導性（すなわち電流供給グリッドとそれに関連する接続、または二極セパレータ）によってのみ流れ、次いでセパレータの反対側の面にイオンのように流れる。

狭い間隙の又は間隙のない槽について遭遇する問題の1つは、膜を物理的に損傷する過圧縮である。従来技術は大きな槽に使用するためのマットレス材料を選択する手段、およびフィルタプレス槽の電極間隔への電極の寸法寛容性を補償するマットレスを提供していない。（約12～18平方フィート（1.17～1.67平方メートル）の膜面積を一般的にもつ）小さい槽についての教示を使用して大きな槽のマットレスを効果的に選択することはできない。

狭い間隙の又は間隙のない槽のマットレスの必須要件は1）槽中の諸成分のすべてを均一な圧縮に保った十分な弾力性もしくはバネを提供し、2）電流コレクタから電極への電流の流れを行い、3）膜の損傷なしに電圧の改良を達成するように1）および2）を達成し、そして4）電極の全平面にわたって良好で均一な接触分布をうるように自己調節性であることである。

本発明の目的は、槽内に圧力を発生させる流体の強制循環を使用する、狭い間隙の又は間隙のない電解槽中のイオン交換膜の過圧縮の問題を克服することにある。

本発明の更なる目的は、フィルタプレス槽の電極間隔の寸法寛容性を補償する少なくとも約40Ft²（3.7平方メートル）の膜をもつ大きな寸法の電解槽用マットレスを選択する手段を提供することにある。

本発明の更にもう1つの目的は、間隙のない槽中の諸成分を圧縮に保つに十分な弾力性をもつ大きな寸法の電解槽用のマットレスを提供することにある。

本発明の更に別の目的は、陽極液および／または陰極液の流体の加圧系または強制循環を使用する大きな寸法の電解槽用マットレスを提供することにある。

本発明のもう1つの別の目的は、電極と中間膜もしくは隔膜をできるだけ接触させて膜または隔膜を過度の接触圧力による損傷を受けないようにすることにある。

本発明の新規な電解は加圧系または流体の強制循環を使用する系で操作され、少なくとも1対の電荷の異なる電極すなわち陰極と陽極およびセパレータ（イオン交換膜または隔膜）を有する槽ハウジングからなる。少なくとも1つの電極は荷電された電気伝導性要素、スクリーンまたは板を、膜または隔膜から間隔をへだてて含み、弾力のある圧縮性マットレスもしくはマットによって支えられている。圧縮の際に膜または隔膜にそって圧力を横方向に伝える。電流コレクタが一面でマットレスと接触し他面で電極と接触して共平面を提供する。

このような系中のイオン交換膜もしくは隔膜は通常約40平方フィート（3.7平方メートル）以上の面積、好ましくは約60平方フィート（5.57平方メートル）以上の面積をもつ。槽内の圧力は一般に約15～20psi（130～138kPa）である。

マットレスは少なくとも6つの非整列層を含み、これらの層は電気伝導性、水（hydraulic）浸透性の織った及び捲縮した金属繊維からなり、これらの層がセパレー

タの表面を完全に覆っている。マットレスは更に式 $RP = 107 \times NS \times CH$ (RP は mm^2/kPa の弾性乗積を表し、 NS は mm/kPa 単位の新規マットレスのマットレス高さ/圧縮荷重の曲線の傾斜であり、 CH はマットレスが圧縮されることのできる範囲の圧縮高さ(mm)である)により $100\text{mm}^2/\text{kPa}$ より大きい弾性乗積(RP)をもつことを特徴とする。

上記は電気化学槽の組立時のものである。

マットレスの層は交互に捲縮したパターンをもっている捲縮が整列状態になるのを避けることが好ましい。マットレスは少なくとも6層、好ましくは6~12層で作られる。

大きな槽に使用するために約3~7クリンプ/インチ(約1~3クリンプ1cm)をもつマットレス層について約1/8~1/4インチ(3.2mm~6.4mm)のクリンプ高さが好ましい。

これらの層は電気伝導性金属繊維たとえばニッケル、鉄、コバルト、モリブデン、鉛またはそれらの合金の約0.004~0.080インチ(0.102~2.03mm)の直径厚さをもつ繊維から作られる。

これらマットレスの層の1つとして、コイル状の繊維構造物、すなわち一連の円筒状ラセンの巻線でそれらのコードが相互に混合した又は相互にループ状になった関係で隣接ラセンの1つに相互に巻きついたものからなる層、を含むことができる。このラセンの直径はラセンの線の直径の5~10倍あるいはそれ以上である。然しながら、このような層は膜に隣接すべきではない。圧力の均一性の欠如の可能性があるためである。若干のコイルまたはループは、膜を圧縮する表面の平坦性もしくは平行性のために、隣接区域に作用するよりも大きい圧縮力を受けることがある。

膜に対して圧縮されるとき、マットが単に膜にふれるときに達成されるよりも5~150ミリボルトだけ低い電圧が同じ電流で達成される。これは発生する塩素1トン当りキロワット時の消費の実質的減少を表すことができる。

好ましくは、マットレスは1.4~27.6kPaの圧縮荷重下にもとの非圧縮厚さの約80~30%に圧縮される。この圧縮状態においてさえ、マットレスは高度に多孔性でなければならず、圧縮マットレスの空隙容量と見掛け容量の比率は、%で表して、有利には少なくとも75%であり、好ましくは85~96%である。

間隙のない槽中でハロゲンを発生させる本発明の方法は、水性ハライド含有電解質をイオン浸透性隔膜もしくは膜によって陰極から分離した陽極で電解し、そして水性電解液を陰極で電解することからなる。該陽極と陰極の少なくとも1つは、ガスと電解質浸透性表面を、電気伝導性の弾力のある本発明の圧縮性マットレスによって隔膜または膜と直接に接触して保持させる。このマットレスは電解質およびガス流に対して開放しており、該表面に圧力を加えて圧力を横方向に分布させることがで

き、それによって隔膜または膜の表面の圧力は均一になる。

本発明の他の目的と十分な理解は次の記述と請求の範囲を添付図面と組合せて参照することによって明らかになるであろう。

図1は多層の圧縮性マットレスをもつここに意図される種類の代表的な圧縮性電極系をもつ本発明の槽の破断した断面水平図である。

図2は図1の組立てた槽の断面図である。

図3は多層のクリンプしたマットレスを示すものであり、そのうちの1つの層はコイル層である。

図4~8は種々のマットレスの圧縮試験のグラフである。

説明を明瞭にするために次の記述には特定の用語が使用されているけれども、これらの用語は本発明の特定の構造を参照することのみを意図して用いられたものであり、本発明の範囲を定義したり限定したりするものではない。

図1および2を参照して、そこには塩化ナトリウム塩水の電解に特に有用な代表的強制循環電解槽10が示してある。槽10は陰極端板14を含み、これは本発明のマットレス19に接触する陰極12に隣接している。マットレス19は電流コレクタ11に接触する。このコレクタは好ましくは織った鋼または膨張金属シートまたは「よろい戸シート」の形体にある。本発明の好ましい槽は約5インチ×12インチ(1.5m×3.7m)の膜セパレータ16を使用する槽であって、圧力を生ずる流体の強制循環を使用している。

セパレータ16は好ましくは流体不透過性でカチオン透過浸透性のイオン交換膜であり、たとえばスルホン基、カルボキシル基、またはスルホンアミド基のようなイオン交換基をもつテトラフルオロエチレンとパーフルオロマルホニルエトキシビニルエーテルとのコポリマーの0.3mm厚さのコポリマーフィルムからなる膜である。その薄さのために、それは比較的柔軟性があり、支持体なしにはたわんだり、クリーブしたり、又は偏倚したりする傾向がある。このような膜はナフィオンの商標でイー・アイ・デュボン・ド・ヌムールによって製造されている。この膜はイオンを輸送しうる柔軟性イオン交換ポリマーである。通常、それらは酸またはアルカリ金属水酸化物のような水性電解質中で加熱されており、それによって高度に水和されている。このようにしてかなり量の、10~15重量%あるいはそれ以上の水を、水和物として又は単に吸収して、含んでいる。

膜16の陽極側には、陽極18があり、膜16から電流コレクタ20によって分離されている。陽極18に隣接して端板22が電解操作中陽極端板14と一緒に締着されていてマットレスの圧縮を与えている。

陽極端板22は鋼製であることができ、チタンまたは他の受動性の金属でクラドされた面が陽極液と接触してい

るが、あるいはそれはグラファイトまたはグラファイトの成形性混合物および化学的に不活性なポリマーたとえばポリテトラフルオロエチレンなどでありうる。

陽極端板14は水素および苛性に対して耐性のある鋼または他の伝導性金属であることができる。

陽極端板22および陰極端板14は共に外部電流源に適当に接続される。

陽極18は好ましくはガスおよび電解液透過性チタン、ニオブまたは他の金属を織った鋼または、非受動性および電解耐性材料、たとえば貴金属および／または酸化物および白金金属の混合酸化物または伝導性基質におくとき陽極表面として役立つ他の電気化学被覆、で被覆した膨張シート、からなる。陽極18は好ましくは実質的に剛性であり、鋼は過度の抵抗ロスなしに端板22から電解電流をはこぶのに十分に厚い鋼である。更に好ましくは、粗い鋼と同じ材料でありうる微細鋼20を粗い鋼の表面において膜16との微細な接触を与える。微細な鋼は好ましくは貴金属または伝導性酸化物、たとえば陽極液に耐性のある貴金属酸化物、で被覆される。

陰極電流コレクタ鋼は好都合には編ったニッケルワイヤまたは他の陰極条件下で耐食性の便利な材料でありうる。若干の剛性をもつことはできるが、それは好ましくは柔軟性で実質的に非剛性であるべきであり、それによってそれは膜陰極面の不規則性に適合するように容易に曲げうるようになる。これらの不規則性はそれ自体が膜表面でありうるが、よりふつうには膜20を含むものに対してより剛性の不規則性による。

好ましくは鋼11は強苛性中での水素の製造に好適な触媒物質でコートされる。このような触媒物質として酸化ニッケル及び白金金属の金属の酸化物、好ましくは二酸化

ルテニウムがあげられる。

ほとんどの目的にとって、鋼11のメッシュ寸法はマットレス19の捲縮間の開口寸法よりも小さくあるべきである。幅および長さが0.5〜3mmの開口をもつ鋼が好適であるが、もっと微細なメッシュの鋼は本発明の好ましい態様において特に好ましい。

介在する鋼は多くの機能を果たす。第1に、それは電気伝導性であるために、活性な電極面を示す。第2に、それは膜の局部的摩耗、浸透、薄化からマットレス19を防ぐのに役立つ。すなわち、圧縮マットレス19が局部区域の鋼に対してプレスされるとき、鋼は隣接圧力点の間の膜面にそって圧力を分布させるのを助け、また曲がった捲縮部分が膜を透過または摩耗するのを防ぐ。

マットレス19の圧縮は活性膜面の平方メートル当たり100Aまたはそれ以上の電流を支えるのに必要な全電圧を有効に減少されることがわつた。同時に、圧縮は圧縮性マットレスが電解液およびガスの流れに対して開放になるように限定されるべきである。その上、捲縮と捲縮との間の関係は、電解液が膜および捲縮側に近づきうる間隔を保つべきである。

槽の操作中、たとえば飽和塩化ナトリウム塩水からなる陽極液を陽極室を通して循環させる。より望ましくは、新鮮な陽極液を陽極室の底部近くの入口パイプ（図示していない）を通して供給し、そして陽極室の頂部近くの出口パイプ（図示していない）から廃陽極液を発生塩素と共に放出させる。陰極室には、水または希薄水性苛性な、室の底部の入口パイプ（図示していない）を通して供給し、生成アルカリを濃厚溶液として室の上部端の出口パイプ（図示していない）から回収する。陰極での発生水素は陰極室から、濃厚苛性溶液と一緒に又は室の頂部の別の出口パイプから回収することができる。

図3は4層のマットレス30を示し、これは5つの非整列捲縮層31、32、33、34、35および1つのラセン層36からなる。ラセン層36は捲縮層によって膜から分離されて膜への圧力の集中を防ぐ。

本発明の1つの態様によれば、マットレスはえらばれた径をもつ所望金属のワイヤを連続する管もしくはソックスに織ることによって製造される。管もしくはソックスは次いで捲縮して所望の弾力特性を付与する。次の二重の層は捲縮模様をもち、たとえば矢筈（herringbone）模様に変換にくりかえして捲縮が整列しないようにする。

捲縮操作中にえられる種々の材料の弾力性には著しい相違があることが見出された。マットレスの層を非整列模様に組立てることはマットレス材料に追加の厚さと弾力性を加えるということが有利にも発見された。

厚さ対圧縮曲線を使用して正しい電極間隔とガスケット厚さをえらぶことができる。このとき、槽の諸要素の寸法寛容性を考慮に入れる。あるいはまた、槽の諸要素の寸法寛容性を決定してからマットレスを厚さ対圧縮の曲線にもとづいてえらぶことができる。1つの電極の面から他の電極の面までの代表的な平均間隔は、間隙のない槽において1〜10mm、好ましくは約3〜5mmの範囲にある。本発明のマットレス材料が適合しうる電極間隔の寸法変化は±0.0%の平均間隔（すなわちゼロ寸法変化）から±約50%の平均間隔、ただし間隔が4mmより大きいとき、および±約25%の平均間隔、ただし間隔が3mmより小さいとき、までである。

マットレスは圧縮範囲が、大きな負の傾斜をもつ曲線の部分にあるように特にえられる。この範囲は良好な槽電圧がえられるようにえられる。良好な槽電圧は槽の諸要素に約0.2〜4psi（電極単位面積平方インチ当り0.2〜4ポンドの力）（1.4〜27.6kPa）の十分な圧縮荷重をもたせることによってえられるが、膜に物理的損傷をもたらしうな過度の圧縮であってはならない。圧縮マットレスの高さは約1.5〜15mmであり、これは2〜10mmの平均電極間隔に相当する。電極と電極の間隔（高さ）の寸法の変化が増大するにつれて、薄いマットレスが好ましい。たとえば、3.5mmの電極間隔において、マットレスの圧縮した高さは1.5〜5.5mmであるか、あるいは

は電極間隔の±25%である。6mmの電極間隔において、マットレス材料は電極間隔の約50%までの変化に適合しうる。それによってマットレスの圧縮高さは3-9mmになる。なお、本発明のマットレス材料は100より大きい「弾性乗積」(RP)をもたなければならない。

$$RP = 107 \times NS \times CH$$

ここにRPはmm²/kPaの単位の弾性乗積であり、NSは新しいマットレスのマットレス高さ対圧縮荷重の曲線の負の傾斜であり、CHは使用される槽中でマットレスが圧縮される範囲でのmmで表される圧縮高さである。本発明のマ

10

ットレスの傾斜とRP値、および間隙のない従来技術のマットレス材料の傾斜とRP値を次の表1に示す。

これらの同じマットレス材料の圧縮試験の結果を図4*

表 1

試料	捲縮/cm	重量 g/cm ²	非圧縮の厚さ mm	傾斜 mm/kPa	RP mm ² /kPa
1	2.6	0.0650	5.1-5.6	0.25	50
2	1.2	0.0868	10.7-11.7	0.37	200
3	2.0	0.132	14.0-15.2	0.25	120
4	1.6		11.9-12.4	0.37	250
5	2.6	0.0611	5.1-5.6	0.31	80

マットレス構成物質はニッケル、鉄、コバルト、モリブデン、またはそれらの合金でありうる。この物質は良好な腐食耐性、良好な電気伝導性、および十分に低い展性のためにえらばれる。好ましくはこの物質は製作後にはアンニリングされない。クリンプ模様は好ましくは機械方向に対して45度にあるが、2つの隣接層が線上に並ばないクリンプ模様をもつ限り、すべての角度を使用することができる。好ましい層の数は6であるが、約6-12の二重層を使用することができる。捲縮模様は約1/8-1/4インチ(3.2-6.4mm)の好ましい高さ及び3-7個の捲縮/インチの好ましい間隔をもつ。マットレスを作るのに使用する好ましいワイヤもしくは繊維の厚さは直径が約0.004-0.080インチ(0.102-2.03mm)である。好ましい捲縮模様は有利には膜に隣接する第1の6個の層のあいだに見出される。捲縮の高さ及び捲縮の頻

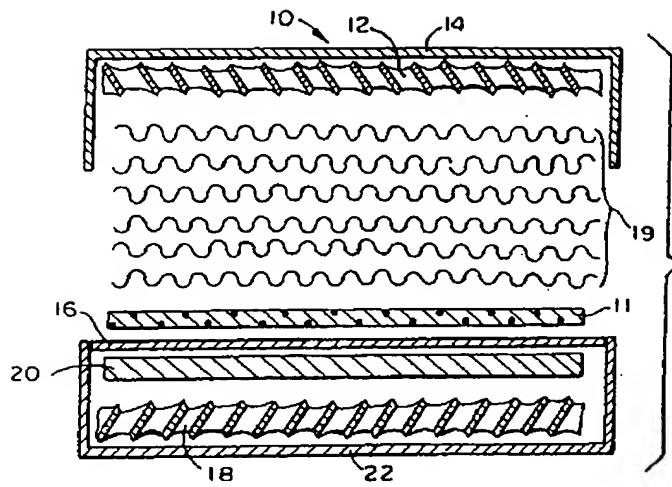
30

度を変えると、1つの区域中での補償の機会が少なくなる。図4は3つの二重層、1.6捲縮/CMのマットレス、図5は6つの二重層、7.6mmの初期厚さのマットレス(従来技術)、図6は6つの二重層、7.6mmの初期厚さのマットレス(従来技術)、図7は3つの二重層、1.2捲縮/CMのマットレス、図8は3つの二重層、2.0捲縮/CMのマットレスについてのグラフであり、いずれも縦軸に厚さmm、横軸に圧縮荷重、kPaを示す。これらのマットレスを2倍にするだけでは従来技術のマットレスのRP値の顕著な改良はえられない。これに対して、本発明のマットレス材料を用いれば、交互の層を順次を使用してマットレスの厚さを増大させるので、RPは改良される。

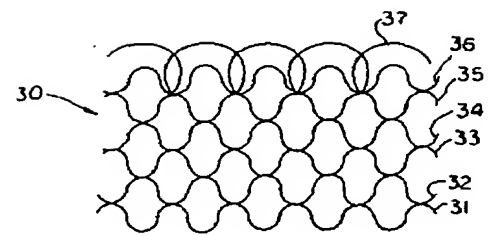
40

本発明のマットレスもしくはマットは大きな寸法の単極もしくは二極の槽と共に使用されうるということが理解される。これらの槽は隆起した電極(電流導線)または圧縮性もしくは移動性の(非隆起)電極をもつことができる。好ましくは、陰極は低い過電圧を与えるためにRuO₂基材のコーティングでコートした鋼部材である。この陰極はまた膨張シート材料、多孔質シート材料、電気生成(electro-formed)の薄いシート材料であってもよく、すべて水素または水酸化ナトリウムの製造用の低い過電圧コーティングのある又はそれがないものである。この陰極はまた膜に結合した多孔質電極であってもよい。

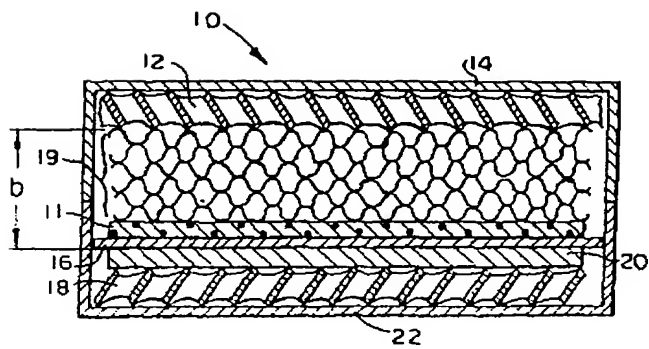
【第1図】



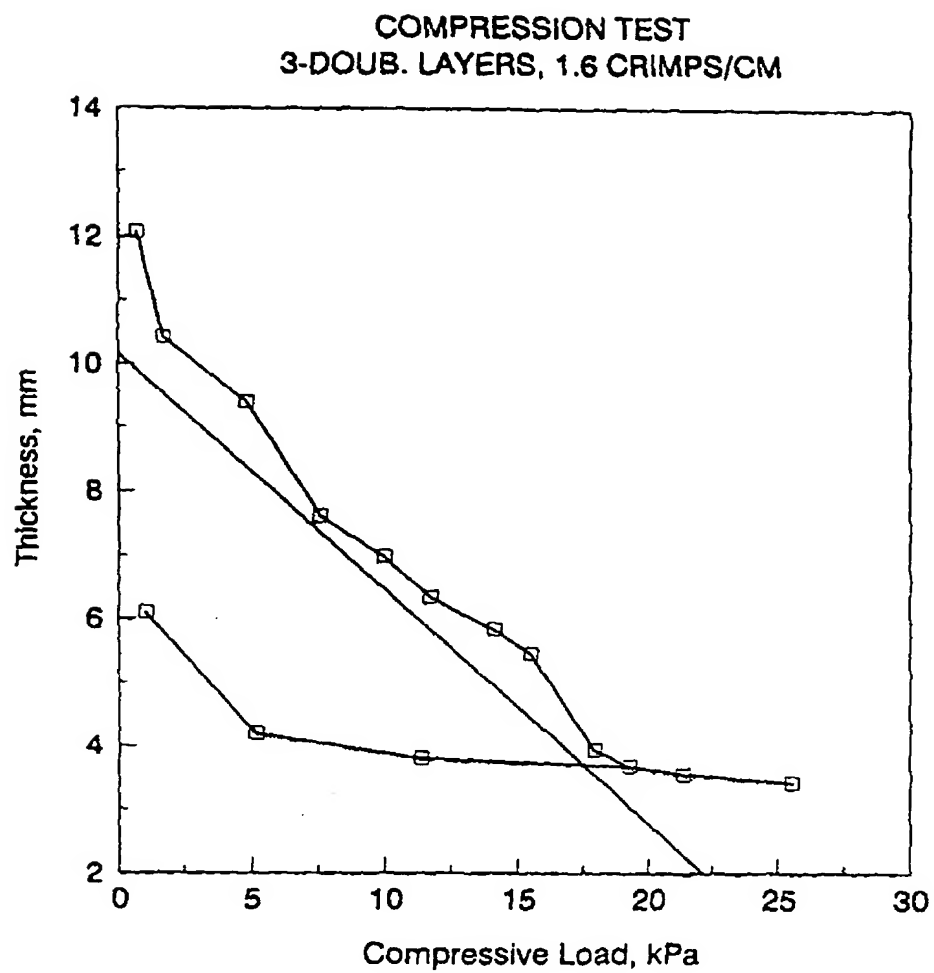
【第3図】



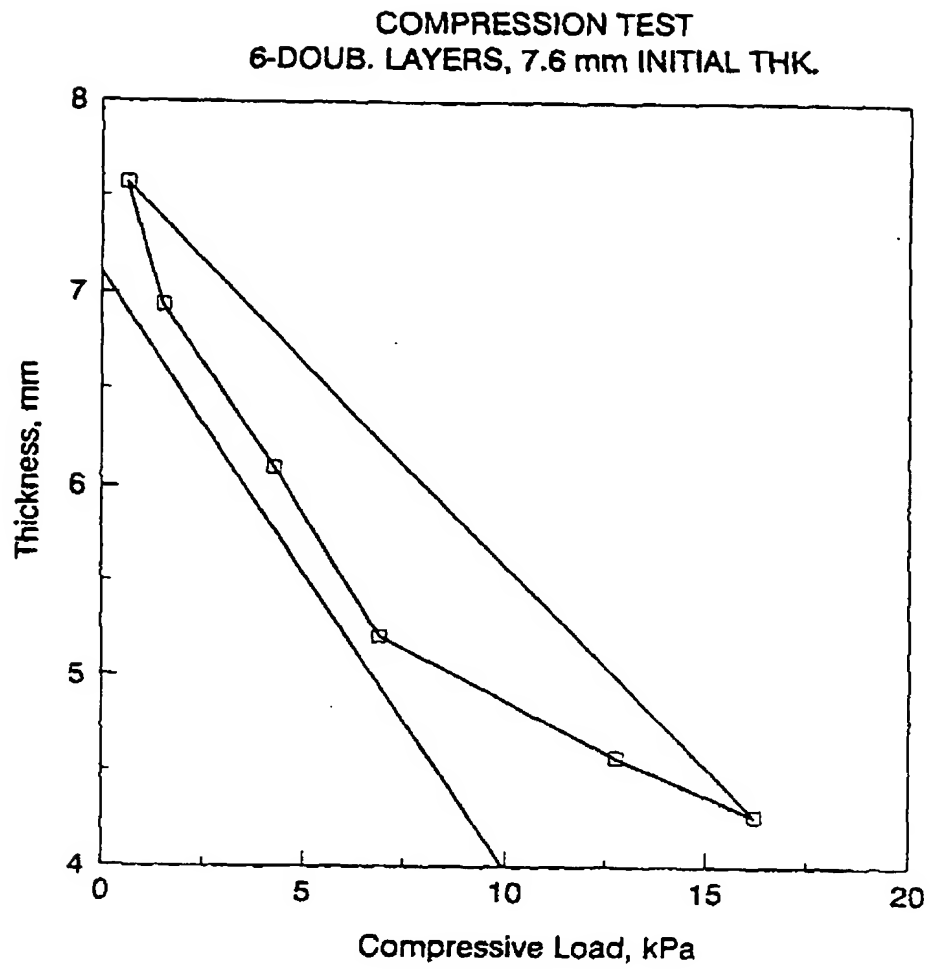
【第2図】



【第4図】

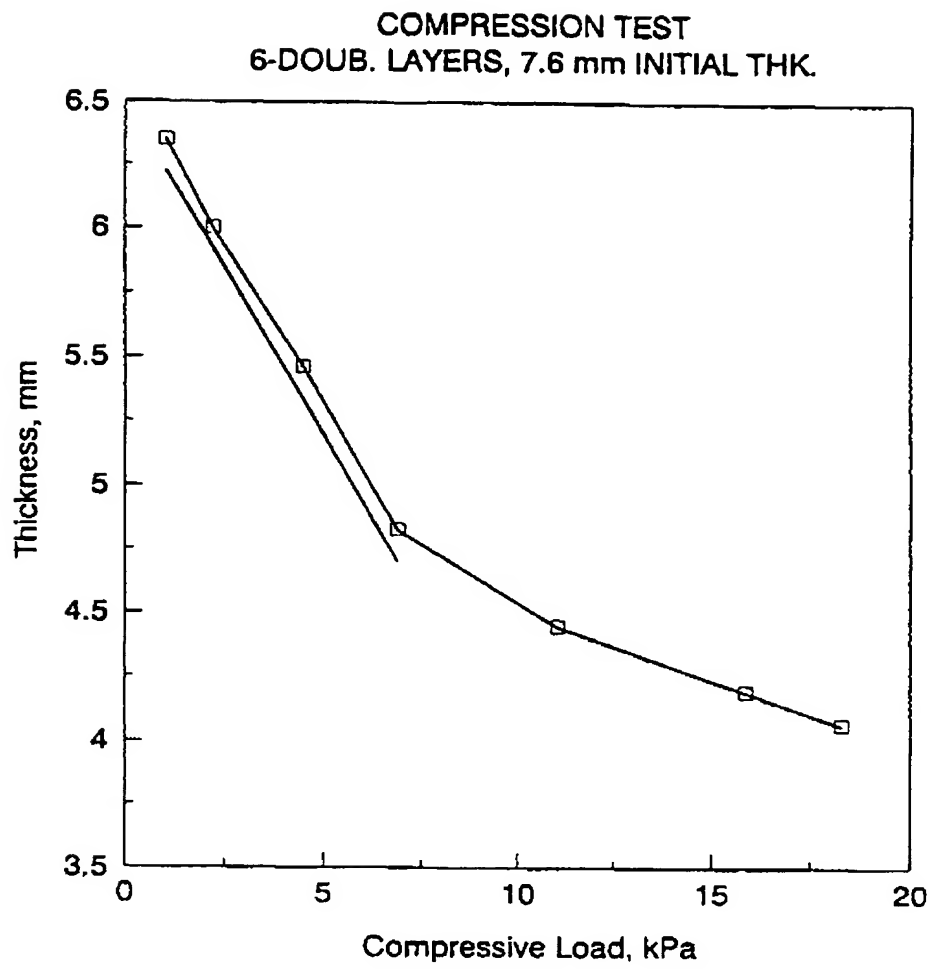


【第5図】



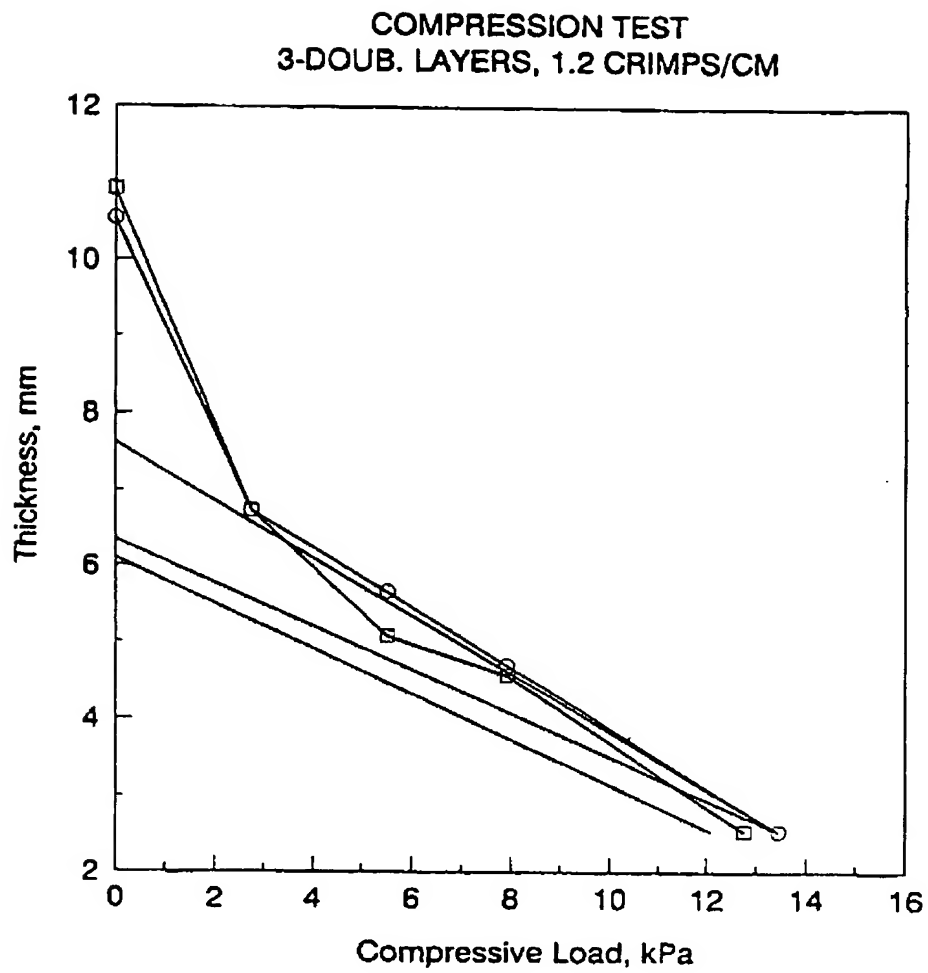
Prior Art

【第6図】

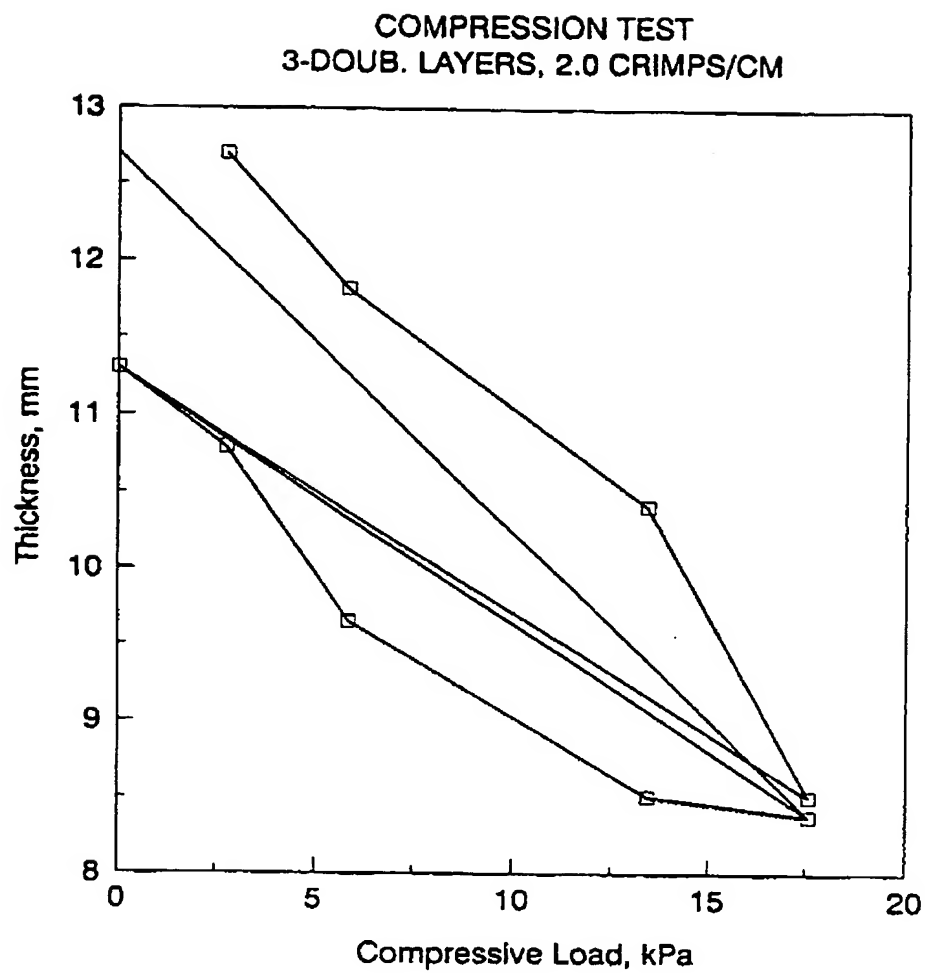


Prior Art

【第7図】



【第8図】



フロントページの続き

(72)発明者 バーニー, ハリー エス
 アメリカ合衆国テキサス州 77531 リ
 ッチウッド フォアー オークス ドラ
 イブ 303

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)
 C25B 1/00 - 9/04
 C25B 13/00 - 15/08